



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 34 122 A 1

⑤① Int. Cl.⁸:
C 25 D 5/02
C 25 D 5/18
C 25 D 5/34
C 25 D 7/04

⑳ Aktenzeichen: P 43 34 122.5
㉔ Anmeldetag: 7. 10. 93
㉕ Offenlegungstag: 13. 4. 95

DE 43 34 122 A 1

㉚ Anmelder:
WMV Winterthurer Metallveredelung AG,
Winterthur, CH; Heidelberger Druckmaschinen AG,
69115 Heidelberg, DE

㉜ Vertreter:
Stoltenberg, B., Ing.(grad.), Pat.-Ass., 6901 Nußloch

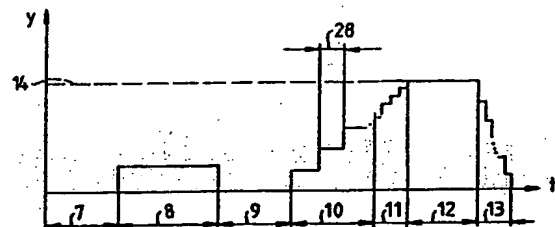
㉙ Zusatz zu: P 42 11 881.6

㉚ Erfinder:
Müll, Karl, Volketswil-Kindhausen, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉙ Verfahren zum galvanischen Aufbringen einer Oberflächenbeschichtung

㉚ Die Erfindung betrifft ein galvanisches Beschichtungsverfahren zum Erzeugen einer strukturierten Oberflächenbeschichtung auf einem Werkstück mit elektrisch leitender Oberfläche sowie einer Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens. Dabei ist das zu beschichtende Objekt die Kathode in einem galvanischen Bad. Der Prozeßstrom wird in einer Keimbildungsphase (10, 11) stufenweise erhöht, wobei die schrittweise Stromzunahme zur Bildung eines Niederschlags aus einzelnen oder aneinandergelagerten Körpern auf der Objekt-Oberfläche führt. Anschließend wird der Prozeßstrom während einer Rampenarbeitszeit (12) konstant gehalten, was zum Wachstum der vorher erzeugten Keime bzw. Körper führt. Der Prozeß kann zyklisch wiederholt werden.



DE 43 34 122 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 95 508 015/96

10/33

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrochemischen (galvanischen) Aufbringen einer Oberflächenbeschichtung gemäß der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen DE 42 11 881.6-24.

Solche Oberflächenstrukturen werden durch chemische Ätzprozesse im Anschluß an die Beschichtung oder durch mechanische Bearbeitungsverfahren wie etwa Schleifen oder Sandstrahlen mehr oder weniger gut erreicht. Auf die so geschaffene Oberflächenstruktur wird dann eine Hartchromschicht aufgebracht. Diese verschiedenen, zur Erstellung notwendigen Arbeitsschritte sind aufwendig und erfordern eine komplizierte Verfahrenstechnik. Die Kosten werden im Wesentlichen durch die mechanischen oder chemischen Bearbeitungsschritte zur Strukturierung bestimmt.

Im Bereich der Strukturierung von Metallschichten werden auch aufwendige und nur sehr schwer beherrschbare Dispersionsabscheideverfahren eingesetzt, bei denen eine spezifische Oberflächenstruktur durch organische oder anorganische Fremdstoffen erzielt wird, die zum Beispiel in einer Chromschicht eingebaut werden und/oder das Wachstum der Chromschicht während des Abscheidevorganges blockieren, so daß raue Oberflächen entstehen. Die Fremdstoffen liegen als Dispergat im Elektrolyt vor.

Die DE 33 07 748 betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung, bei dem zur Keimbildung ein pulsformiger Strom verwendet wird. Wenn eine geeignete Stromdichte verwendet wird, bilden die entstehenden Keime eine dendritische Struktur. Damit lassen sich in einem Arbeitsgang raue, dendritisch strukturierte Oberflächen erzeugen. Unter der Stromdichte wird die mittlere Stromdichte an der Kathodenoberfläche verstanden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zum elektrochemischen Aufbringen von Strukturmetallschichten, das auf mechanische oder chemische Nachbehandlungen verzichtet und mit dem vielfältige Strukturmetallschichten erzeugbar sind, sowie eine Vorrichtung zum Durchführen dieses Verfahrens zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gemäß den Merkmalen der Kennzeichen der Patentansprüche gelöst.

Die Strukturschicht wird direkt galvanisch auf das zu beschichtende Objekt aufgetragen. Dieses muß dazu eine elektrisch leitfähige Oberfläche aufweisen, die in der Regel geschliffen ist um eine glatte Basis für die Strukturschicht zu bieten. Vor dem Beschichtungsprozeß wird das Objekt nach üblichen galvanotechnischen Regeln gereinigt und entfettet. Es ist als Kathode in ein galvanisches Bad eingetaucht, in dem sich auch eine Anode befindet. Der Abstand zwischen Anode und Kathode wird meist im Bereich zwischen 1 und 40 cm gewählt. Als Elektrolyt werden bevorzugt Chromelektrolyte, insbesondere schwefelsaure Chromelektrolyte, Mischsaure Chromelektrolyte oder Legierungselektrolyte verwendet.

Zwischen Anode und Kathode kann eine Prozeßspannung angelegt werden und der fließende Strom bewirkt einen Materialauftrag an dem als Kathode benutzten, zu beschichtenden Objekt. Die Erfindung schlägt vor, zur Bildung von Keimen positive Stromsprünge anzulegen. Der Prozeß der Strukturierung besteht aus einer Keimbildungsphase und einer Keimwachstumsphase. Zunächst werden in der Keimbildungsphase Prozeß-

spannung und Prozeßstrom in mehreren Stufen mit jeweils einer vorbestimmbaren Änderung der Stromdichte von 1 bis 6 mA/cm² pro Stufe von einem Anfangswert auf eine Strukturstromdichte erhöht. Der Anfangswert beträgt 0 mA/cm², der kann jedoch auch höher sein, wenn die Keimbildungsphase direkt auf eine vorhergehende galvanische Prozeßphase folgt und der Strom dazwischen nicht auf Null abgesenkt wird. Die Zeit zwischen zwei Stromdichte-Erhöhungen beträgt etwa 0,1 bis 30 Sekunden. Am häufigsten werden Stufenabstände von etwa 7 Sekunden verwendet. Mit jedem Stromsprung werden neue Keime gebildet. Im Gegensatz zum Pulsstrom-Beschichten geht hier der Prozeßstrom nicht nach jedem positiven Sprung wieder auf Null zurück sondern er wird mit jedem Stromsprung weiter erhöht. Damit können insbesondere runder und gleichmäßiger geformte Keime, bzw. Körper auf dem Objekt abgeschieden werden, als dies mit den bekannten Pulsstrom-Verfahren möglich ist. Die Stromstufen werden in einer solchen Anzahl an das Bad gelegt, bis eine Strukturschicht bestehend aus einem Niederschlag aus einzelnen oder aneinandergelagerten, etwa kugelförmigen oder dendritischen Körpern auf der Oberfläche des Objekts erreicht ist.

Vorzugsweise wird mit der Keimbildungsphase eine Strukturschichtdicke von 4 µm bis 10 µm angestrebt. Dazu sind in der Regel zwischen 10 und 240 Stromstufen notwendig, besonders gute Ergebnisse werden mit 50 bis 60 Stufen erreicht.

Die nach Abschluß der letzten Stromstufe erreichte Stromdichte ist die Strukturstromdichte. Mit dem Erreichen dieser Strukturstromdichte ist die Keimbildungsphase, die eigentliche Bildung der Struktur, weitgehend abgeschlossen. Der Aufbau der entstehenden Struktur ist von vielen Parametern, vor allem von der gewählten Strukturstromdichte, von der Anzahl, der Höhe und dem zeitlichen Abstand der Stromstufen, von der Badtemperatur und von dem verwendeten Elektrolyten abhängig. Die Änderung der Stromdichte pro Stufe wie auch die Zeit zwischen zwei Stromdichte-Erhöhungen kann während der Keimbildungsphase verändert werden. Je nach Charakter der Stromfunktion können unterschiedliche Oberflächenstrukturen erzeugt werden, die in der Hauptsache durch unterschiedliche Rauhtiefen gekennzeichnet sind. Die idealen Verfahrensparameter können einfach empirisch festgestellt werden. In der Regel läßt sich sagen, daß bei höherer Badtemperatur und höherem Säuregehalt des Elektrolyten auch eine größere Strukturstromdichte verwendet wird.

Diese Strukturstromdichte beträgt in der Regel das Zwei- bis Dreifache der bei normalem Gleichstrombeschichten verwendeten Stromdichte. Beim Gleichstrombeschichten wird mit Stromdichten im Bereich von 15 bis 60 mA/cm² gearbeitet. Der Wert der Stromdichte ist dabei vom Elektrolyt und der Badtemperatur abhängig. Beim Strukturbeschichten sind Stromdichten im Bereich von 30 bis 180 mA/cm² möglich.

Danach folgt die Keimwachstumsphase. Dabei wird während einer vorbestimmbaren Rampenarbeitszeit ein Prozeßstrom mit einer Stromdichte im Bereich von 80% bis 120% der Strukturstromdichte angelegt. Während der Rampenarbeitszeit fließt ein etwa gleichmäßiger Strom, dies führt zum Wachstum der auf dem Objekt erzeugten Struktur. Je nach Dauer der Rampenarbeitszeit kann diese Strukturschicht mehr oder weniger stark ausgeprägt werden. Das Wachstum vollzieht sich dabei an den höchsten Punkten der Strukturschicht schneller als an den Tiefpunkten zwischen den in der

Keimbildungsphase aufragenden Körpern. Dadurch ergibt sich zunächst eine weitere Zunahme der Rauheit während der Keimwachstumsphase. Die Rampenarbeitszeit liegt meist in einem Bereich von 1 bis 600 Sekunden, vorzugsweise bei etwa 30 Sekunden.

Nach Ablauf der Rampenarbeitszeit wird der Prozeßstrom auf einen Endwert, häufig auf Null, abgesenkt. Dieses Absenken des Prozeßstroms auf den Endwert kann sprunghaft geschehen, es ist jedoch auch ein rampenförmiges Absenken möglich. Auch hier wurden mit stufenweiser Änderung des Prozeßstroms gute Resultate erzielt. Die Stromstufen liegen dabei vorzugsweise in einem Bereich von -1 bis -8 mA/cm^2 pro Stufe und die Zeit zwischen zwei Stromstufen wird vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1 Sekunde gewählt.

Vorstehend wurden drei Verfahrensschritte beschrieben: Das stufenweise Erhöhen des Prozeßstroms während der Keimbildungsphase bis zum Erreichen der Strukturstromdichte, das Halten des Prozeßstroms im Bereich der Strukturstromdichte während der Rampenarbeitszeit (Keimwachstumsphase) und das anschließende Absenken des Prozeßstroms auf einen Endwert. Diese Verfahrensschritte stellen einen Struktur erzeugungs-Zyklus dar. Sie können zyklisch wiederholt werden. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn eine stärkere Strukturierung der Oberfläche gewünscht ist. Dabei entspricht jeweils der Endwert des vorhergehenden Zyklus dem Anfangswert des folgenden Zyklus. Die Anzahl der Wiederholungen ist von der gewünschten Oberflächenstruktur und Schichtdicke abhängig. Gute Resultate wurden mit Wiederholungen zwischen zweimal und zwanzigmal erreicht. Die Endwerte der einzelnen Zyklen können unterschiedlich hoch sein.

Mit Vorteil wird das zu beschichtende Objekt bereits einige Zeit, vorzugsweise eine Minute vor Prozeßbeginn in das Bad eingetaucht. Diese Wartezeit dient vor allem der Temperaturangleichung, das heißt, der Grundwerkstoff nimmt etwa die Temperatur des Elektrolyten an.

Gute Resultate werden erreicht, wenn vor dem Auftragen der Strukturschicht unter beim Normalverchromen üblichen Bedingungen eine Gleichstrom-Grundschicht aufgetragen wird. Dies wird dadurch erreicht, daß zu Beginn der Beschichtung ein Grundimpuls (Spannungs- bzw. Stromimpuls) angelegt wird. Dabei wird eine Stromdichte von 15 bis 60 mA/cm^2 verwendet, was den beim Normalverchromen üblichen Stromwerten entspricht. Dieser Grundimpuls hat eine Dauer von etwa 600 Sekunden. Um Konzentrationsänderungen durch die vorgeschaltete Gleichstrombehandlung in der Phasengrenzschicht vor der Strukturierung zu eliminieren ist es vorteilhaft, wenn nach dem Grundimpuls und vor Beginn der Strukturierung eine stromfreie Zwischenzeit von etwa 60 Sekunden eingefügt wird.

Dieses Verfahren wird in vielen Bereichen der Technik für Bauteile mit speziellen Oberflächeneigenschaften benötigt. Es ist bekannt, Oberflächenbeschichtungen auf Bauteilen mittels galvanischer Prozesse aufzubringen. Häufig werden bestimmte Anforderungen an die Oberflächenstruktur des beschichteten Werkstücks gestellt. Zum Beispiel sollen Zylinderlaufflächen definierte Schmierstoffdepots zur Aufnahme von Schmiermitteln aufweisen und medizinische oder optische Geräte sollen Oberflächen mit niedrigem Reflexionsgrad aufweisen. Definierte Reflexionsgrade sind auch für funktionelle und dekorative Anwendungen in der Möbel- und Sanitär-Armaturen-Industrie gefordert. In der graphischen Industrie werden für Druckmaschinen Feuch-

treibzylinder mit einer speziellen, "rauen" Oberfläche benötigt. In der Umformtechnik können strukturverchromte Werkzeuge verwendet werden um dem Werkstück eine strukturierte Oberfläche zu geben. Zum Beispiel kann die Oberfläche von Blech durch Walzen mit strukturverchromten Rollen strukturiert werden.

Die Vorrichtung zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens besteht aus einem galvanischen Bad, das eine eine Metallkonzentration enthaltende elektrolytische Badlösung enthält. Als Elektrolyt werden Chromelektrolyte bevorzugt, insbesondere Schwefelsäure Chromelektrolyte, Mischsäure Chromelektrolyte oder Legierungselektrolyte. Ein bevorzugter Elektrolyt weist eine Konzentration von 180 bis 300 Gramm Chromsäure CrO_3 pro Liter auf. Dazu können Fremdzusätze wie z. B. Schwefelsäure H_2SO_4 , Fluorwasserstoffsäure HF , Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6 und deren Mischungen zugefügt werden. Ein bevorzugter Elektrolyt enthält 1 bis 3,5 Gramm Schwefelsäure H_2SO_4 pro Liter. Das galvanische Bad wird in der Regel beheizt, die Temperatur des Elektrolyts beträgt vorzugsweise 30 bis 55 Grad Celsius.

In die elektrolytische Badlösung sind eine Anode und eine Kathode eingetaucht, wobei das zu beschichtende Objekt die Kathode bildet oder zumindest Eil der Kathode ist. Bei Verwendung eines Chromelektrolyten werden bevorzugt platinisiertes Platin oder PbSn7 als Anodenmaterial verwendet. Anode und Kathode sind mit einer Einrichtung zum Einspeisen eines Prozeßstroms verbunden. Der Prozeßstrom ist in mehreren Stufen mit jeweils einer vorbestimmbaren Änderung der Stromdichte von 1 bis 6 mA/cm^2 pro Stufe von dem Anfangswert auf die Strukturstromdichte erhöhbar. Die zeitlichen Abstände zwischen zwei Stromerhöhungen sind zwischen 0,1 und 30 Sekunden einstellbar. Nach Erreichen der Strukturstromdichte ist für eine vorbestimmbare Rampen-Arbeitszeit ein Prozeßstrom mit einer Stromdichte im Bereich von 80% bis 120% der Strukturstromdichte anlegbar. Um eine gleichmäßige Beschichtung zu erreichen, kann die Vorrichtung mit einem Rotationsantrieb zum kontinuierlichen Drehen des Objekts ausgestattet sein. Der Abstand zwischen der Anode und dem zu beschichtenden Objekt wird im Bereich von 1 bis 40 cm, vorzugsweise bei 25 cm gewählt.

Die Erfindung ist in den folgenden Ausführungsbeispielen anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Schematische Darstellung einer Vorrichtung zum galvanischen Aufbringen von Strukturschichten,

Fig. 2 Grafische Darstellung eines zeitlichen Stromdichteverlaufs beim Erzeugen einer Strukturschicht,

Fig. 3 Fotografische Abbildung im Maßstab 200 : 1 der Oberflächenstruktur eines Objekts, beschichtet nach dem zu Fig. 2 beschriebenen Verfahrensverlauf,

Fig. 4 Fotografische Abbildung im Maßstab 500 : 1 der in Fig. 3 gezeigten Oberflächenstruktur und

Fig. 5 Grafische Darstellung eines zeitlichen Stromdichteverlaufs beim Erzeugen einer Strukturschicht,

Fig. 6 Grafische Darstellung eines zeitlichen Stromdichteverlaufs beim Erzeugen einer Strukturschicht und

Fig. 7 Grafische Darstellung eines zeitlichen Stromdichteverlaufs beim Erzeugen einer Strukturschicht.

Fig. 1 zeigt die schematische Darstellung einer Vorrichtung zum galvanischen Aufbringen von Strukturschichten. Ein mit elektrolytischer Flüssigkeit 1 gefüllter Behälter bildet das galvanische Bad. In das galvanische Bad ist ein zu beschichtendes Objekt 2 und eine Anode 3

eingetaucht. Das zu beschichtende Objekt bildet die Kathode 2. Anode und Kathode sind mit einer gesteuerten elektrischen Energiequelle 4 verbunden. Bei der Energiequelle kann es sich um eine Strom- oder um eine Spannungsquelle handeln. Da, was die elektrischen Einflüsse betrifft, der Strom, bzw. die Stromdichte an der Kathode für die Beschichtung maßgebend ist, läßt sich der Prozeß mit einer Stromquelle genauer kontrollieren. Der Einsatz einer Spannungsquelle hat demgegenüber den Vorteil eines geringeren elektrischen Schaltungsaufwands. Solange sich andere Parameter, wie z. B. die Badtemperatur und die Konzentration des Elektrolyts nicht maßgeblich ändern, läßt sich der Prozeß auch mit einer Spannungsquelle gut kontrollieren.

Die elektrische Energiequelle 4 wird von einer programmierbaren Steuereinheit 5 angesteuert. Mit der Steuereinheit lassen sich beliebige zeitliche Spannungs-, bzw. Stromverläufe vorgeben, die dann automatisch über Energiequelle 4 an die Elektroden gelegt werden.

Fig. 2 zeigt die grafische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Prozeßstromdichte beim Erzeugen einer Strukturschicht. Die horizontale Achse von Fig. 2 ist die Zeitachse, auf der vertikalen Achse y ist die Stromdichte dargestellt. Dabei handelt es sich um ein Ausführungsbeispiel für einen möglichen Verfahrensablauf, das im Folgenden genauer beschrieben ist. Die Fig. 3 und 4 zeigen fotografische Darstellungen der mit diesem Verfahren erzeugten Strukturschicht.

Als galvanisches Bad wird ein schwefelsaurer Chromelektrolyt mit 200 Gramm Chromsäure CrO_2 und 2 Gramm Schwefelsäure H_2SO_4 verwendet. Bei dem zu beschichtenden Werkstück handelt es sich um ein rotationssymmetrisches Bauteil, einen Feuchtreibzylinder für die Druckindustrie. Um eine für die Strukturverchromung geeignete Ausgangsfläche zu schaffen, wird der aus St52 bestehende Zylinder zunächst feingeschliffen, mit einer Rauhtiefe von $R_z < 3 \mu\text{m}$. Anschließend wird nach in der Galvanotechnik üblichen Bedingungen eine 30 μm dicke Nickelschicht und darauf eine 10 μm dicke, rißarme Chromschicht aufgetragen. Das so vorbereitete Werkstück wird zur Strukturverchromung im galvanischen Bad rotiert, um eine möglichst gleichmäßige Beschichtung zu erreichen. Das Werkstück bildet die Kathode, als Anode wird platinisiertes Titan oder PbSn7 verwendet. Der Elektrodenabstand Anode/Kathode wird auf 25 cm eingestellt.

Während einer ersten Prozeßphase 7 bleibt der Prozeßstrom abgeschaltet. Diese Phase dient dem Akklimatisieren des Werkstücks an das galvanische Bad. Dabei nimmt das Werkstück die Temperatur des Elektrolyten an. Nach etwa einer Minute wird ein Gleichstrom zwischen Anode und Kathode eingeschaltet. Dieser bleibt während der Phase 8 die etwa 600 Sekunden lang dauert, eingeschaltet. Dabei wird eine Chrom-Gleichstrom-Grundschrift auf das Werkstück aufgetragen. Die verwendete Stromdichte ist auch beim Normalverchromen üblich, hier 20 mA/cm^2 . Nach dem Auftrag der Gleichstrom-Grundschrift folgt eine zweite Phase 9 ohne Strom.

Danach beginnt das eigentliche Erzeugen der Struktur. Während der Phasen 10 und 11 wird die Stromdichte in Stufen auf die Strukturstromdichte 14 erhöht. Die Kenndaten der Stufen (Höhe der Stromstufen und Zeitabstand zwischen zwei Stromschritten) werden dabei während dem Anstieg variiert. In der ersten Phase 10 wird der Strom in 16 Stufen auf 40 mA/cm^2 erhöht. Das entspricht einer Änderung der Stromdichte von 2,5 mA/cm^2 pro Stufe. Die Zeit 28 zwischen zwei Stromstufen

beträgt 5 Sekunden. Danach wird die Stromdichte während der Phase 11 in 62 weiteren Schritten auf die Strukturstromdichte von 100 mA/cm^2 erhöht, die Zeit zwischen zwei Stromstufen beträgt 6 Sekunden (der im Graph von Fig. 2 dargestellte Stromdichteverlauf ist nicht maßstabgetreu, dasselbe gilt für die in den Fig. 5 und 6 gezeigten Graphen).

Nachdem die Strukturstromdichte erreicht ist, wird diese Stromdichte während der Rampenarbeitszeit 12 gehalten. Der dabei fließende Gleichstrom führt zum Wachstum der in den Phasen 10 und 11 erzeugten Strukturschicht. Die Dauer der Rampenarbeitszeit beträgt 60 Sekunden. Danach wird die Stromdichte wiederum stufenweise, in 22 Schritten, auf den Endwert von 0 mA/cm^2 abgesenkt. Die Zeit zwischen zwei Stromschritten beträgt dabei 4 Sekunden.

Aus anwendungstechnischen Gründen wird im Falle des Feuchtreibzylinders anschließend auf die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Chrom-Strukturschicht noch eine 4 bis 8 μm dicke mikrorissige Chromschicht aufgetragen. Dies geschieht unter den in der Galvanotechnik üblichen Gleichstrombedingungen und wird hier nicht näher erläutert.

Die Fig. 3 und 4 zeigen mikroskopische Aufnahmen der Chrom-Strukturschicht, die nach dem zu Fig. 2 beschriebenen Verfahren erzeugt wurde. Die Strukturschicht besteht vorwiegend aus etwa kugelförmigen, einzelnen und teilweise auch aneinanderliegenden Körpern. Die gezeigte Strukturschicht weist eine Oberflächenrauheit von $R_z = 8 \mu\text{m}$ bei einem Traganteil von 25% auf. Der "Traganteil" ist auch als "Materialanteil" gemäß DIN 4762 definiert.

Fig. 5 zeigt den zeitlichen Stromdichteverlauf eines weiteren Verfahrensablaufs zur Strukturbeschichtung. Die Prozeßphasen 7, 8 und 9 wurden bereits in den Ausführungen zu Fig. 2 erörtert. In der darauf folgenden Phase 15 wird die Stromdichte in 110 gleichen Schritten auf die Strukturstromdichte von 100 mA/cm^2 erhöht. Die Zeit zwischen zwei Stromschritten beträgt 10 Sekunden. Nach der Rampenarbeitszeit 16 von 60 Sekunden wird die Stromdichte, diesmal in 22 gleichen Schritten, bis auf den Endwert von 0 mA/cm^2 abgesenkt. Die Zeit zwischen zwei Stromschritten beträgt 4 Sekunden. Im Anschluß daran wird nach einem kurzen stromfreien Moment, der Prozeßzyklus bestehend aus den Phasen 15, 16 und 17 wiederholt.

Fig. 6 zeigt den zeitlichen Stromdichteverlauf eines weiteren Verfahrensverlaufs. Nach der Wartephase 7 zum Akklimatisieren des Werkstücks an das galvanische Bad folgt ein Gleichstromimpuls 18, der in seiner Art dem Gleichstromimpuls 8 in Fig. 2 entspricht. Im Anschluß daran folgt direkt eine Keimbildungsphase 19, in der die Stromdichte stufenweise auf die Strukturstromdichte 24 erhöht wird. Die Stromdichte wird dann während der Rampenarbeitszeit 20 auf der Strukturstromdichte gehalten und anschließend, während der Phase 21 rampenförmig auf einen Endwert 26 abgesenkt. Nach einer kurzen Wartezeit 22 folgt erneut eine Keimbildungsphase 23 mit stufenweiser Erhöhung der Stromdichte bis auf die neue Strukturstromdichte 25. Dabei ist die Anfangsstromdichte der Keimbildungsphase 23 gleich dem Endwert 26, auf den die Stromdichte am Ende des vorhergehenden Struktur erzeugungszyklus abgesenkt wurde. Die Stromdichte wird dann während der Rampenarbeitszeit 27 auf der Strukturstromdichte 25 gehalten und im Anschluß daran sprunghaft auf den neuen Endwert von 0 mA/cm^2 abgesenkt.

Fig. 7 zeigt den zeitlichen Stromdichteverlauf einer

weiteren Variante des Verfahrensablaufs. Die Verfahrensabschnitte 7 bis 9 wurden bereits zu Fig. 2 besprochen. Der Prozeßstrom wird dann während Phase 29 stufenweise auf die Strukturstromdichte 30 erhöht. Danach wird während der Rampenarbeitszeit 32 ein Prozeßstrom mit einem Stromdichtewert von 80% der Strukturstromdichte 30 angelegt. Dazwischen liegt eine stromfreie Ruhezeit 31. Nach Ablauf der Rampenarbeitszeit 32 wird der Prozeßstrom während Phase 33 auf einen Endwert abgesenkt. Dieser Endwert dient als Anfangswert für einen zweiten Strukturherstellungszyklus, beginnend mit dem stufenweisen Stromanstieg in Phase 35. Nach Erreichen der neuen Strukturstromdichte 36 wird während der Rampenarbeitszeit 38 ein Prozeßstrom mit einem Stromdichtewert von 120% der Strukturstromdichte 36 angelegt. Dazwischen liegt wiederum eine stromfreie Ruhezeit 37.

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrochemischen (galvanischen) Aufbringen einer Oberflächenbeschichtung gemäß der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen P 42 11 881.6-24, dadurch gekennzeichnet, daß während der Keimbildungsphase die elektrische Spannung und/oder der elektrische Strom in mehreren Stufen erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufen mit jeweils einer vorbestimmbaren Änderung der Stromdichte von 1 bis 6 mA/cm² pro Stufe von einem Anfangswert auf eine Strukturstromdichte (14, 24, 25) erhöht werden, wobei die Zeit (28) zwischen zwei Stromdichteerhöhungen etwa 0,1 bis 30 Sek. beträgt und die Stufen in einer solchen Anzahl an das Bad gelegt werden, bis eine Strukturschicht bestehend aus einem Niederschlag aus einzelnen oder aneinander gelagerten, etwa kugelförmigen oder dendritischen Körpern auf der Oberfläche des Objekts erreicht ist und danach in einer Keimwachstums-Phase während einer vorbestimmbaren Rampenarbeitszeit (12, 16) ein Prozeß-Strom mit einer Stromdichte im Bereich von 80% bis 120% der Strukturstromdichte angelegt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der einzelnen Stufen etwa 7 Sek. beträgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte in 10 bis 240 Stufen erhöht wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Strukturstromdichte (14, 24, 25) im Bereich von 30 mA/cm² bis 180 mA/cm² liegt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Rampenarbeitszeit (12, 16) 1 bis 600 Sek., vorzugsweise etwa 30 Sek. beträgt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeßstrom nach Ablauf der Rampen-Arbeitszeit auf einen Endwert (26) abgesenkt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeßstrom nach Ablauf der Rampen-Arbeitszeit stufenweise mit jeweils einer vorbestimmten Änderung von -1 bis -8 mA/cm² pro Stufe auf den Endwert abgesenkt wird.
9. Verfahren zum Auftragen einer Oberflächenbe-

schichtung auf die elektrisch leitfähige Oberfläche eines Objekts, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8 zyklisch zwei bis zwanzig mal wiederholt wird, wobei jeweils der Endwert des vorhergehenden Zyklus dem Anfangswert des folgenden Zyklus entspricht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Endwerte (26) unterschiedlich hoch sind.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Strukturherzeugung ein Gleichstrom-Impuls (8, 18) mit einer Stromdichte von 15 bis 60 mA/cm² zum Aufbau einer Gleichstrom-Grundschrift angelegt wird.

12. Verwendung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es angewendet wird

- zur Strukturherzeugung von Zylinderoberflächen für Schmierstoffdepots zur Aufnahme von Schmiermitteln,
- zur Einstellung von definierten Reflexionsgraden von Oberflächen in optischen, medizinischen Geräten und für funktionale und dekorative Anwendungen in der Möbel- und Sanitärindustrie,
- zur Erzeugung von Oberflächen mit definierter Rauigkeit in Produkten der graphischen Industrie,
- zur Erzeugung von strukturierten Oberflächen bei Werkzeugen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Fig.1

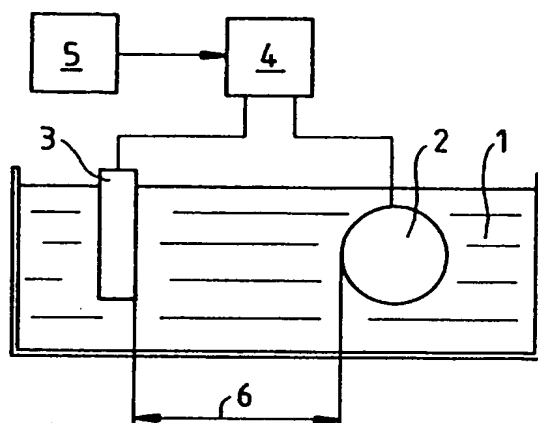
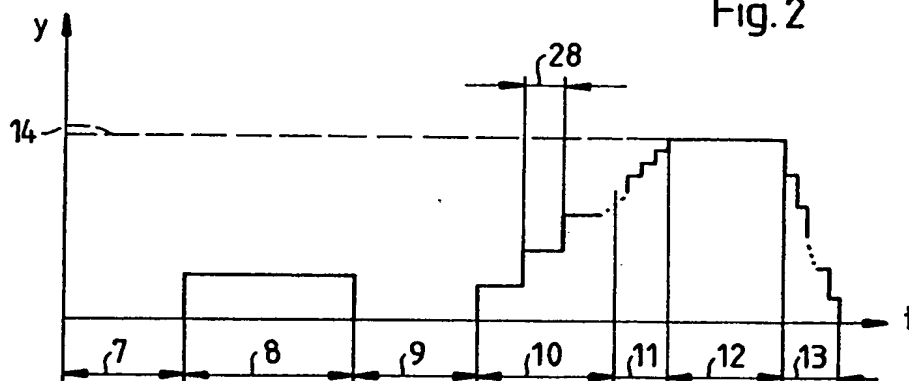


Fig. 2



BEST AVAILABLE COPY

Nummer:
Int. Cl.⁸:
Offenlegungstag:

DE 43 34 122 A1
C 25 D 5/02
13. April 1995

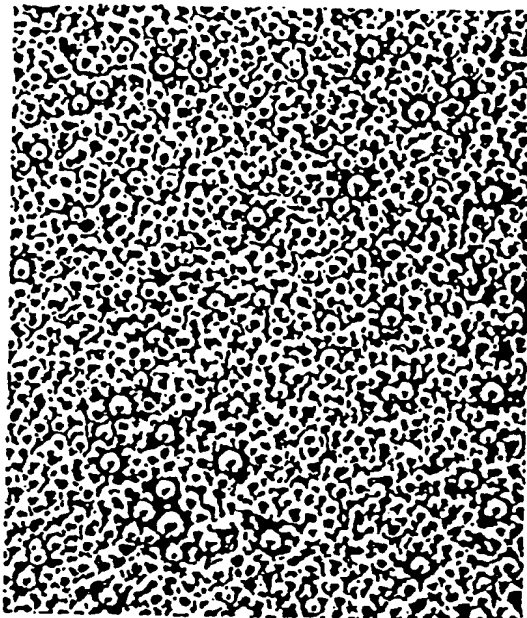


Fig.3

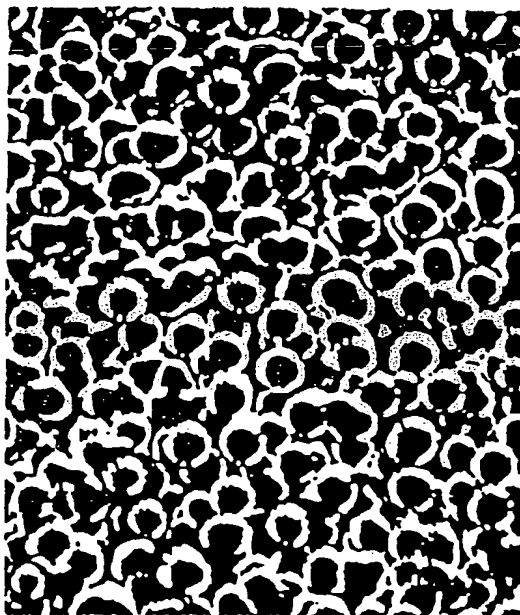
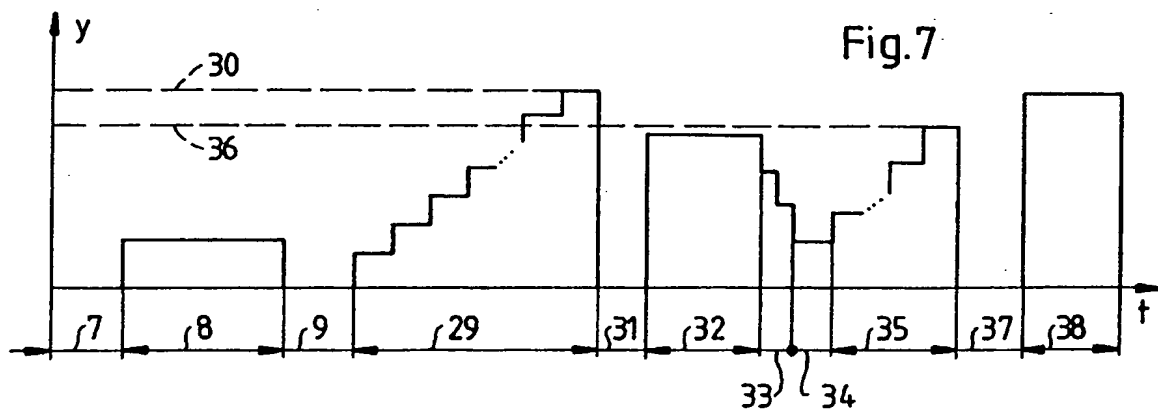
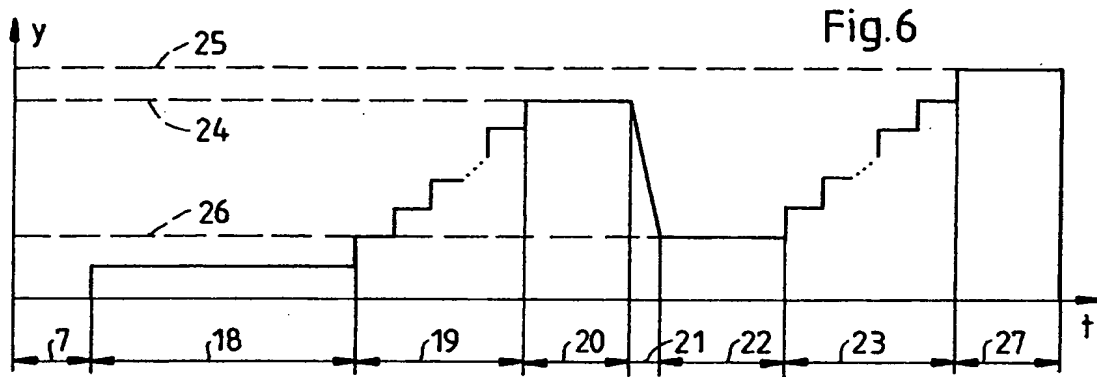
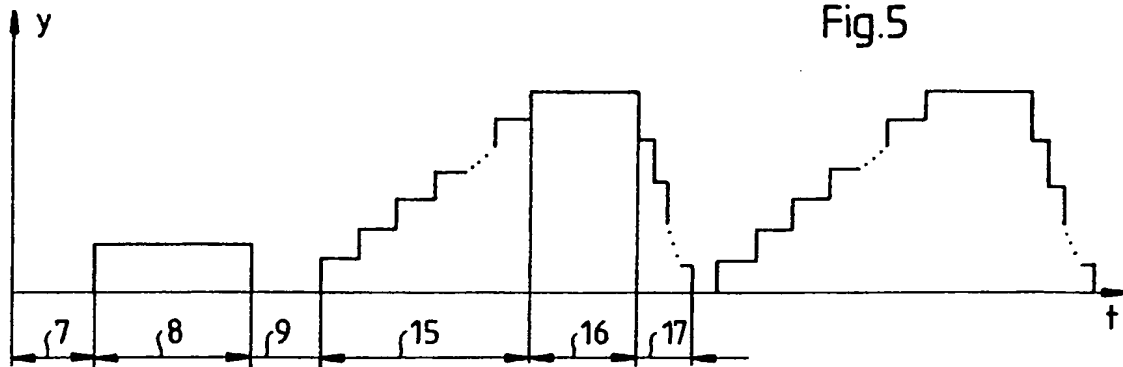


Fig.4



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C25D 5/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/09938</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 1995 (13.04.95)</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03314</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1994 (01.10.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 34 122.5 7. Oktober 1993 (07.10.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEI- DELBERGER DRUCKMASCHINEN AKTIENGE- SELLSCHAFT [DE/DE]; Kurfürsten-Anlage 52-60, D-69115 Heidelberg (DE). WINTERTHURER METAL- LVEREDELUNG AKTIENGESELLSCHAFT [CH/CH]; Hegistrasse 39, CH-8404 Winterthur (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLL, Karl [CH/CH]; Püntstrasse 33, CH-8604 Volketswil-Kindhausen (CH).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HEIDELBERGER DRUCK- MASCHINEN AKTIENGESELLSCHAFT; Kurfürsten- Anlage 52-60, D-69115 Heidelberg (DE).</p> </div> <div style="width: 48%; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, NO, NZ, PL, RO, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </div> </div>		
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE GALVANIC APPLICATION OF A SURFACE COATING</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM GALVANISCHEN AUFBRINGEN EINER OBERFLÄCHENBESCHICHTUNG</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a galvanic coating process to provide a structured surface coating on a workpiece with an electrically conductive surface and a device for implementing the process. Here, the object to be coated is the cathode in a galvanic bath. The process current is raised in steps during a nucleation phase (10, 11) in which the stepwise increase in the current results in the formation of a deposit of individual or adjacent bodies on the surface of the object. The process current is then kept constant during a ramp working period (12), resulting in the growth of the previously produced nuclei or bodies. The process may be cyclically repeated.</p>		